

PRODUCTION OF SYNTHETIC RESIN LINING PIPE AND HOT-MELT ADHESIVE

Publication number: JP6079779

Publication date: 1994-03-22

Inventor: IKETANI YASUO

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: *B29C63/34; B29C65/44; C09J109/06; C09J121/00; C09J153/00; C09J153/02; B29L9/00; B29L23/00; B29C63/34; B29C65/44; C09J109/00; C09J121/00; C09J153/00; C09J153/00; (IPC1-7): C09J153/02; B29C63/34; B29C65/44; C09J109/06; B29L9/00; B29L23/22*

- European:

Application number: JP19920264625 19921002

Priority number(s): JP19920264625 19921002; JP19920190732 19920717; JP19910328677 19911212

Report a data error here

Abstract of JP6079779

PURPOSE: To obtain a synthetic resin lining pipe excellent in the durable adhesiveness of a synthetic resin pipe and a metal pipe. **CONSTITUTION:** In producing a synthetic resin lining pipe by inserting a synthetic resin pipe whose outer peripheral surface is coated with an adhesive in a metal pipe and reducing the diameter of the metal pipe or expanding the diameter of the synthetic resin pipe to bond the synthetic resin pipe and the metal pipe, in the diameter reducing method, an adhesive based on a reactive liquid rubbery org. polymer is used and, in the diameter expanding method, a hot-melt adhesive based on a hydrogenated butadiene/styrene block copolymer elastomer containing a carboxyl group or an acid anhydride group in its molecule is used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-79779

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 63/34		9155-4F		
65/44		7639-4F		
C 0 9 J 109/06		8218-4J		
// C 0 9 J 153/02	J D J	7142-4J		
B 2 9 L 9:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-264625	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月2日	(72)発明者	池谷 保男 滋賀県草津市青地町349-5
(31)優先権主張番号	特願平3-328677		
(32)優先日	平3(1991)12月12日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平4-190732		
(32)優先日	平4(1992)7月17日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 合成樹脂ライニング管の製造方法及びホットメルト接着剤

(57)【要約】

【目的】 合成樹脂管と金属管との耐久接着性に優れた合成樹脂ライニング管を得る。

【構成】 合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、金属管の縮径または合成樹脂管の膨径により合成樹脂管と金属管とを接着する合成樹脂ライニング管の製造方法において、上記縮径法においては接着剤として反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤を、上記膨径法においては接着剤としてカルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーを主成分とするホットメルト接着剤を用いる、合成樹脂ライニング管の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、前記金属管を縮径し、合成樹脂管に圧着させて接着する合成樹脂ライニング管の製造方法において、

前記接着剤として、反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤を用いることを特徴とする、合成樹脂ライニング管の製造方法。

【請求項2】 合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、加熱により前記合成樹脂管を膨径し、金属管に圧着させて接着する合成樹脂ライニング管の製造方法において、

前記接着剤として、カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーを主成分とするホットメルト接着剤を用いることを特徴とする、合成樹脂ライニング管の製造方法。

【請求項3】 合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、加熱により前記合成樹脂管を膨径し、金属管に圧着させて接着する合成樹脂ライニング管の製造方法において、

前記接着剤として、カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点100～160℃のクマロン-インデン樹脂70～110重量部、軟化点90～120℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～30重量部、及び軟化点130～150℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含有するホットメルト接着剤を用いることを特徴とする、合成樹脂ライニング管の製造方法。

【請求項4】 カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点100～160℃のクマロン-インデン樹脂70～110重量部、軟化点90～120℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～30重量部、及び軟化点130～150℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含有することを特徴とする、ホットメルト接着剤。

【請求項5】 合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、前記金属管を縮径し、合成樹脂管に圧着させて接着する合成樹脂ライニング管の製造方法において、

前記接着剤として、カルボキシル基、酸無水物基もしくはエポキシ基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点70～150℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～50重量部、及び軟化点120～160℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含有するホットメルト接着剤を用いることを特徴とする、合成樹脂ライニング管の製造方法。

【請求項6】 カルボキシル基、酸無水物基もしくはエポキシ基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点70～150℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～50重量部、及び軟化点120～160℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含有することを特徴とする、ホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属管の内面に合成樹脂管を接着してなる合成樹脂ライニング管の製造方法に関し、特に、接着剤を選択することにより、合成樹脂管と金属管との耐久接着性が高められた合成樹脂ライニング管の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、合成樹脂ライニング管は、膨径法あるいは縮径法と称されている方法により製造されている（特開昭56-55227号、特開昭58-12720号、特開昭59-59418号等）。膨径法では、合成樹脂管の外周面と金属管の内周面との間に接着剤を介在させて、合成樹脂管を加熱・加圧により膨径させることにより、合成樹脂管の外周面と金属管の内面とが接着される。他方、縮径法では、合成樹脂管の外周面と金属管の内周面との間に接着剤を介在させた状態で、金属管をロール等により縮径させ、それによって合成樹脂管の外周面と金属管の内周面とを圧着させて接着している。

【0003】上記のような従来の合成樹脂ライニング管の製造方法では、接着剤として、ポリアミド系またはポリエステル系接着剤（特開昭55-55227号）、ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー系ホットメルト接着剤（特開昭58-12720号）あるいは不飽和脂肪族カルボン酸またはその無水物を共重合したポリオレフィンを含む接着剤等が用いられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような従来の合成樹脂ライニング管の製造方法により得られた合成樹脂ライニング管では、合成樹脂管と金属管との耐久接着性が十分でないという問題があった。すなわち、得られた合成樹脂ライニング管について、冷熱サイクルテストを繰り返したところ、合成樹脂管と金属管とが接着部分において剥離しがちであるという問題があった。

【0005】また、従来の合成樹脂ライニング管の製造方法のうち、接着剤として溶剤型接着剤を用いる方法では、有機溶剤により作業環境が汚染されたり、溶剤乾燥のために多くの作業スペースが必要であるという問題もあった。

【0006】本発明の目的は、上述した従来の合成樹脂ライニング管の製造方法の欠点を解消し、膨径法または縮径法において、合成樹脂管と金属管との耐久接着性に

優れた合成樹脂ライニング管の製造方法及び該製造方法に適した接着剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、合成樹脂ライニング管における合成樹脂管と金属管との耐久接着性を高めるべく鋭意検討した結果、膨径法及び縮径法において、それぞれ、特定の接着剤を用いれば、耐久接着性が高められることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】本願の請求項1に記載の発明は、合成樹脂管の外周面に接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、上記金属管を縮径し、合成樹脂管に圧着させて接着する、いわゆる縮径法において、接着剤として、反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤を用いたことを特徴とする。

【0009】また、請求項2に記載の発明は、合成樹脂管の外周面に、接着剤を塗布し、金属管内に挿入後、加熱により上記合成樹脂管を膨径し、金属管に圧着させて接着する、いわゆる膨径法において、前記接着剤として、カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーを主成分とするホットメルト接着剤を用いたことを特徴とする。

【0010】さらに、請求項3に記載の発明は、上記膨径法において、前記接着剤として、請求項4に記載の発明にかかる接着剤、すなわちカルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点100～160℃のクマロン-インデン樹脂70～110重量部、軟化点90～120℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～30重量部、及び軟化点130～150℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含むホットメルト接着剤を用いたことを特徴とする。

【0011】請求項5に記載の発明は、上記縮径法において、前記接着剤として、請求項6に記載の発明にかかる接着剤、即ちカルボキシル基、酸無水物基もしくはエポキシ基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマー100重量部、軟化点70～150℃のゴム相相溶粘着付与樹脂5～50重量部及び軟化点120～160℃のテルペン-フェノール樹脂10～50重量部を含有するホットメルト接着剤を用いたことを特徴とする。

【0012】本願の請求項1～3及び5に記載の発明で用いられる合成樹脂管としては、例えば塩化ビニル樹脂管のように、塩化ビニル樹脂を主成分とし、必要に応じて、安定剤、充填剤及び滑剤等を混合した配合物を押出成形したものが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。すなわち、合成樹脂ライニング管の用途に応じて、適宜の合成樹脂からなる合成樹脂管を用いることができる。

【0013】また、請求項1～3及び5に記載の発明において用いられる金属管についても、鋼管を例示することができるが、その他、用途に応じて適宜の金属管を用いることができる。請求項1、5に記載の発明では、上記合成樹脂管及び金属管並びに後述の接着剤を用い、いわゆる縮径法により合成樹脂管が金属管の内周面に接着される。この縮径法の各工程自体は、従来より公知の方法に従って行うことができ、金属管の縮径は例えばロール等を用いることにより行われる。

【0014】また、請求項2、3に記載の発明では、上記合成樹脂管及び金属管並びに後述の特定の接着剤を用い、いわゆる膨径法により合成樹脂ライニング管が製造されるが、膨径法を実施する各工程は、従来より公知の方法に従って行われる。請求項1～3及び5に記載の発明は、上述したように使用する接着剤に特徴を有するものであり、以下の特定の接着剤を用いることにより耐久接着性に優れた合成樹脂ライニング管を与えるものである。以下、請求項1～3及び5に記載の発明に用いられる接着剤の構成につき説明する。

【0015】請求項1の発明で用いられる接着剤

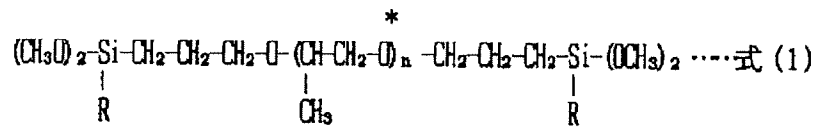
請求項1に記載の発明では、接着剤として、反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤が用いられる。この反応性液状ゴム系有機ポリマーとは、分子中に少なくとも1つの反応性珪素含有基を有する液状変成シリコンポリマーであり、空気中の湿気等により分子間でシロキサン結合を形成することにより架橋反応するものである。このような反応性液状ゴム系有機ポリマーは、特公昭45-36319号、特公昭46-12145号、特公昭49-326784号、特開昭50-156599号、特開昭51-73561号、特開昭54-6096号、特開昭55-13767号、特開昭55-13768号、特開昭55-82123号、特開昭55-123620号、特開昭55-125121号、特開昭55-131021号、特開昭55-131022号、特開昭55-135135号、特開昭55-137129号、特開昭58-47054号、特開昭61-83220号、特開昭61-268720号等の公報に記載の方法により得られる。

【0016】上記反応性液状ゴム系有機ポリマーは、縮合触媒や充填剤等を添加された1液型または2液型の接着剤として用いられている。このような接着剤は、金属、プラスチック、ゴムまたは無機材料等のあらゆる被着体を強固に接着させることができ、耐熱性、耐候性及び耐薬品性に優れているため、建築及び土木用途に使用されている。

【0017】より詳細に説明すると、上記反応性液状ゴム系有機ポリマーとは、ポリオキシプロピレンの両末端に1～3個のメトキシ基を有するシリル基が結合した変成シリコン樹脂であり、例えば下記の式(1)に示される構造を有し、分子量は2000～20000であ

る。

【0018】



*【化1】

*

【0019】上記変成シリコン樹脂の硬化触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、もしくはオクチル酸錫等のようなカルボン酸の金属塩、アルキルチタン酸塩もしくはジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩並びに他の酸性及び塩基性触媒等が挙げられる。

【0020】上記変成シリコン樹脂を用いた接着剤に用いられる接着性付与剤としては、通常、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤が用いられる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及び各種脂環型エポキシ等が挙げられる。もっとも、使用し得る接着性付与剤としては、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば適宜のものを使用することができる。これらのエポキシ樹脂の中では、エポキシ基を分子中に少なくとも2個含有するものが好ましく、このようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0021】エポキシ樹脂の硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤であれば任意のものを用いることができ、特に限定はされない。例えばトリエチレントラミン、ジエチレントリアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソフォロンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類；3級アミン；ポリアミド樹脂；イミダゾール類；無水フタル酸等の無水カルボン酸類等の化合物が挙げられる。

【0022】請求項1に記載の発明で用いられる接着剤では、上記成分の他に、充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、顔料、揺変剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。充填剤として、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、炭酸マグネシウム、シリカ、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、アスベスト等を有効に用いることができる。

【0023】シランカップリング剤としては、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のようなアミノシラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン類、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類等が挙げられ、これらに限定されるものではない。揺変剤としては、水添化ヒマシ油、硬化油、脂肪酸ビスアמיד、無水シリカ等が挙げられる。

【0024】請求項2の発明で用いられる接着剤

請求項2に記載の発明では、上記膨径法において、カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体を主成分とするホットメルト接着剤が用いられる。

【0025】上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーは、表現を換えれば、カルボン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体エラストマーであり、両端のスチレンポリマーブロックの中間に、エチレン構造とブチレン構造とが混在している構造を有する。このような構造は、例えば、ブタジエンポリマーブロックの両端にスチレンポリマーブロックが結合された構造を有するスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体のブタジエン部分を完全に水素添加することにより得ることができる。

【0026】上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体は、硬質ブロックとしてのスチレン相と、弾性ブロックとしてのエチレン-ブチレン相との二相構造を有する。スチレン含有量が低ければ、樹脂の弾性率や凝集力が低くなり、接着剤として用いた場合の接着強度や耐熱性に問題が生じる。他方、スチレン含有率が高すぎると、弾性率が高くなり過ぎ、柔軟性を失い、加熱時の流動性や剥離強度が低下する。従って、本発明で用いるには、スチレン含有率は、10～50重量%であることが好ましく、より好ましくは、15～35重量%である。

【0027】また、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーを、塩化ビニル系樹脂ライニング管の製造に用いるには、重量平均分子量が、4万～12万の範囲にあるものが好適である。上記ブロック共重合体にグラフトされるカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が挙げられ、酸無水物の例としては、上記カルボン酸の酸無水物等が挙げられるが、これらのうち、酸無水物が好ましく、特に、無水マレイン酸が好ましい。

【0028】カルボン酸または酸無水物のグラフト率は、通常、0.01～30重量%であり、好ましくは、0.05～10重量%である。0.01重量%未満ではグラフトによる接着力向上があまり見られず、十分な接着力を得にくい傾向がある。他方、30重量%を超えても、カルボン酸または酸無水物を添化した効果がそれ以上大きくならない傾向がある。

【0029】請求項2に用いられる水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーの製造は、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂(S

EBS)と不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、溶融状態または溶液状態において、ラジカル開始剤を使用してあるいは使用することなく、SEBSに上記不飽和カルボン酸またはその誘導体を共重合させることにより得られる。この水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーの製造方法は、特に限定されないが、得られた水添化ブタジエンスチレン共重合体エラストマーが、ゲル等の好ましくない成分を含有したり、その溶融粘度が大きく低下し、加工性が悪化したりする製造方法は好ましくない。

【0030】上記のようにカルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーとしては、具体的には、クレイトン FG1901 (シェル化学社製)、タフテック MX077 (旭化成社製)等を例示することができる。

【0031】請求項2に記載の発明で用いられるホットメルト接着剤では、上記接着剤主成分に対し、接着性の向上、耐熱性の向上及び溶融粘度の調整等を目的として、ロジン類、テルペン系樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、フェノール系樹脂またはクマロンインデン系樹脂等の粘着付与樹脂を添加することができ、これらの粘着付与樹脂は、上記接着剤主成分100重量部に対し、1～300重量部の範囲で必要に応じて添加される。

【0032】また、上記接着剤主成分に対し、炭酸カルシウム、燐酸バリウム、クレー、タルクまたは酸化チタン等の充填剤；例えばナフテン系、アロマ系、パラフィン系オイル等の流動性調整剤；ジオクチルフタレート(DOP)やジブチルフタレート(DBP)等の可塑剤；酸化防止剤等も必要に応じて添加することができる。

【0033】請求項3に記載の発明で用いられる接着剤すなわち請求項4に記載の発明

請求項3に記載の発明では、上記膨径法において、カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーを主成分とする請求項4に記載のホットメルト接着剤が用いられる。上記カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーとしては、請求項2に記載の発明において用いたものと同様のものが用いられる。

【0034】請求項4に記載の発明では、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー100重量部に対し、上記のように軟化点100～160℃のクマロンインデン樹脂が70～110重量部の範囲で配合される。スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体のスチレン相は100℃前後から軟化し始めるが、上記クマロンインデン樹脂は上記水添化ブタジエンスチレン共重合体のスチレン相と相溶して該相領

域の凝集力に影響を与える作用を有する。このスチレン相の凝集力を低下させないためには、上記のように軟化点が100℃以上のクマロンインデン樹脂を用いることが必要であり、軟化点が100℃より低いと接着剤の耐熱性が低下する。他方、クマロンインデン樹脂の軟化点が160℃より高くなると、接着剤加熱時の流動性が低下し、被接着物間の空隙に充填され難くなり、接着力の発現が十分でない。

【0035】また、クマロンインデン樹脂の配合割合が110重量部を超えると、スチレン相領域が広がり、SEBS樹脂の相構造によりもたらされる柔軟性が損なわれて接着力の持続性が低下し、他方、70重量部より少なくなると接着力が低下する。また、請求項4に記載の発明においては、軟化点90～120℃のゴム相相溶粘着付与樹脂が上記割合で配合されているが、このゴム相相溶粘着付与樹脂は、ゴム相に相溶し、同相の粘着性を増大させる作用を有する。該粘着付与樹脂の軟化点が90℃より低いと、接着剤の耐熱性が低下し、他方、120℃より高くなると粘着性あるいは接着性が発現し難い。

【0036】また、ゴム相相溶粘着付与樹脂の使用量が少ない場合には接着力が十分でなく、逆に配合量が多過ぎると、水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーのエチレンーブチレン相領域が増大し、接着剤の凝集力が低下する。従って、請求項3に記載の発明では、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー100重量部に対し、5～30重量部の範囲で上記ゴム相相溶粘着付与樹脂が配合されている。このようなゴム相相溶粘着付与樹脂の例としては、C₆系石油樹脂やテルペン樹脂等が挙げられる。

【0037】請求項4に記載の発明の接着剤の製造は、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体、クマロンインデン樹脂、テルペンフェノール樹脂及びゴム相相溶粘着付与樹脂を混合し、加熱溶融して、均一に混合することにより行われ、得られた接着剤は、フィルム状、棒状、繊維状あるいはその他の適当な形状に成形され得る。また、必要に応じて、酸化防止剤、顔料等の添加剤を加えてもよい。

【0038】請求項5に記載の発明で用いられる接着剤即ち請求項6に記載の発明

請求項5に記載の発明では、上記縮径法において、カルボキシル基、酸無水物基もしくはエポキシ基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーを主成分とする請求項6に記載のホットメルト接着剤が用いられる。上記カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーとしては、請求項1に記載の発明において用いたものと同様のものが用いられる。

【0039】上記エポキシ基を分子中に含有する水添化

ブタジエンスチレンのブロック共重合体エラストマーは、表現を換えれば、エポキシ変性スチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体であり、両端のスチレンブロックの中間に、エチレン構造とブチレン構造とが混在している構造を有する。このような構造は、例えば、ブタジエンポリマーの両端にスチレンポリマーブロックが結合された構造を有するスチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体のブタジエン部分を完全に水素添加することにより得ることができる。

【0040】上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体は、硬質ブロックとしてのスチレン相と、弾性ブロックとしてのエチレンーブチレン相との二相構造を有する。スチレン含有量が低ければ、樹脂の弾性率や凝集力が低くなり、接着剤として用いた場合の接着強度や耐熱性に問題が生じる。他方、スチレン含有率が高過ぎると、弾性率が高くなり過ぎ、柔軟性を失い、加熱時の流動性や剥離強度が低下する。従って、本発明に用いるには、スチレン含有率は、10～50重量%であることが好ましく、より好ましくは、15～35重量%である。

【0041】また、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーを、塩化ビニル系樹脂ライニング管の製造に用いるには、重量平均分子量が、4万～12万の範囲にあるものが好適である。上記ブロック共重合体にグラフトされるエポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられるが、分子中に不飽和基とエポキシ基を有する全ての化合物を使用することができる。

【0042】エポキシ基含有不飽和化合物のグラフト率は、通常、0.01～20重量%であり、好ましくは、0.05～10重量%である。0.01重量%未満ではグラフトによる接着力向上があまり見られず、十分な接着力を得にくい傾向がある。他方、20重量%を超えても、エポキシ基含有不飽和化合物を添加した効果がそれ以上大きくならない傾向がある。

【0043】請求項6に記載の発明では、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー100重量部に対し、上記のように軟化点70～150℃のゴム相相溶粘着付与樹脂が5～50重量部の割合で配合されている。このゴム相相溶粘着付与樹脂は、ゴム相に相溶し、同相の粘着性を増大させる作用を有する。該粘着付与樹脂の軟化点が70℃より低いと、接着剤の耐熱性が低下し、他方、150℃より高くなると粘着性あるいは接着性が発現し難くなる。

【0044】また、ゴム相相溶粘着付与樹脂の使用量が少ない場合には、接着力が十分でなく、逆に配合量が多すぎると、水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーのエチレンーブチレン相領域が増大し、接着剤の凝集力が低下する。従って、請求項5、6に記

載の発明では、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー100重量部に対し、5～50重量部の範囲で上記ゴム相相溶粘着付与樹脂が配合されている。用い得るゴム相相溶粘着付与樹脂の例としては、脂環族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、テルペン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】また、請求項6に記載のホットメルト接着剤では、上記のように軟化点120～160℃のテルペーンフェノール樹脂が上記特定の割合で配合されている。使用するテルペーンフェノール樹脂の軟化点が120℃より低い場合には、接着剤の耐熱性が低下し、他方、160℃より高くなると粘着性あるいは接着性が発現し難い。

【0046】また、テルペーンフェノール樹脂の配合量が少ない場合には接着力が十分でなく、逆に配合量が多すぎると、相分離構造が不明瞭化し、耐熱性に問題が生じる。従って、テルペーンフェノール樹脂は、上記のようにブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー100重量部に対し、10～50重量部の範囲で配合される。

【0047】なお、請求項6に記載の発明にかかる接着剤では、上述した成分の他、炭酸カルシウム、リン酸バリウム、クレー、タルクまたは酸化チタンなどの充填剤；例えばナフテン系、アロマ系、パラフィン系オイル等の流動性調整剤；ジオクチルフタレート（BOP）やジブチルフタレート（DBP）などの可塑剤；酸化防止剤などを必要に応じて添加してもよい。

【0048】上記請求項6に記載の発明の接着剤の製造は、上記水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマー、ゴム相相溶粘着付与樹脂及びテルペーンフェノール樹脂等を混合し、加熱溶融し、均一に混合することにより行われ、得られた接着剤は、フィルム状、棒状、繊維状あるいはその他の適当な形状に成形され得る。

【0049】

【作用】請求項1、5に記載の発明では、縮径法において接着剤として上記特定の反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤または請求項6に記載の接着剤が用いられているため、後述の実施例から明らかなように、合成樹脂管と金属管の内周面とが強固に接着され、かつ耐久接着性が効果的に高められる。

【0050】また、請求項2、3に記載の発明においても、いわゆる膨径法において、請求項4に記載の接着剤のような上記カルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーを主成分とするホットメルト接着剤が用いられているため、後述の実施例から明らかなように、金属管の内周面に合成樹脂管が強固に接着され、かつ耐久接着性が著しく高められる。

【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を挙げることに、本発明を明らかにする。まず、請求項1に記載の発明の実施例として、下記の実施例1～3の接着剤及び比較のために下記の比較例1、2の接着剤を用意した。

【0052】実施例1

変成シリコンポリマーとして、ポリオキシプロピレンの両末端に1～3個のメトキシ基を有するシリル基が結合してなるポリマー（鐘淵化学社製、商品名「サイリル5B25」）を100重量部、変成シリコンポリマーのシラノール縮合硬化触媒として、有機錫化合物（三共有機合成社製、商品名「Stann SB-65」）を1.5重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート828」）を50重量部及びエポキシ樹脂硬化触媒として3級アミン（2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、商品名「DMP-30」）を5重量部を秤量し、配合した。

【0053】実施例2

実施例1の組成に充填剤として、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、商品名「ホワイトンSB」）60重量部を添加した。

【0054】実施例3

変成シリコンポリマーとして、ポリオキシプロピレン*

*の両末端に1～3個のメトキシ基を有するシリル基が結合してなるポリマー（鐘淵化学社製、商品名「サイリル5B25」）を100重量部、変成シリコンポリマーのシラノール縮合硬化触媒として、有機錫化合物（三共有機合成社製、商品名「Stann SB-65」）を1.5重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、商品名「ホワイトンSB」）60重量部及びシランカップリング剤としてN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1重量部を秤量し、配合した。

【0055】比較例1

クロロプレン系溶剤型接着剤エスダイン#272（積水化学社製）を用いた。

比較例2

エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート828」）を100重量部、液状エラストマー（CTBN）変性エポキシ樹脂（エイ・シー・アイ・ジャパン・リミテッド社製、商品名「Heloxyc WC-8006」）を10重量部及びエポキシ樹脂硬化剤としてトリエチレンテトラアミン（TETA）を13重量部を秤量し、配合した。上記実施例1～3及び比較例1、2の接着剤の組成を下記の表1に示す。

【0056】

【表1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
サイリル 5B25	100	100	100	エスダイン #272 (クロロブ レン系溶剤 型接着剤)	エポキシ系 接着剤 <配合比> EP828* :100 WC-8006* :10 TETA:1 (単位: 重量部)
エピコート 828	50	50	—		
DMP -30	5	5	—		
Stann SB-65	1.5	1.5	1.5		
ホワイトン SB	—	60	60		
N-β-アミノエチル-γ-アミノ プロピルトリメトキシシラン	—	—	1		

但し、EP828:「エピコート828」

WC-8006:「Heloxyc WC-8006」

【0057】上記のようにして用意した実施例1～3及び比較例1、2の各接着剤につき、下記の(1)小試験片接着性評価及び(2)ライニング管試験の2種類の試験方法により、接着性能を評価した。

(1) 小試験片接着性評価

①引張り剪断強度

被着体として20mm×100mm×厚さ4mmの塩素化塩化ビニル板と、25mm×125mm×厚さ1.6mmのJIS G 3141の冷間圧延鋼板とを用意

し、接着剤を2×2.5cmの範囲（厚み約100μm）に塗布して貼り合わせ、23℃及び85℃の温度で初期接着強度として50mm/分で引っ張り剪断強度を測定し、かつ23℃の冷水への浸漬と85℃の熱水への浸漬を1000サイクル繰り返す冷熱サイクル試験を行い、該冷熱サイクル試験後の引張り剪断強度を測定した。

【0058】②90°剥離試験

被着体として、20mm×100mm×厚さ4mmの塩

素化塩化ビニル板と、25mm×125mm×厚さ1.6mmのJIS G 3141冷間圧延鋼板とを用意し、接着剤を2×6cmの範囲（厚み約100μm）に塗布し両者を貼り合わせ、23℃で90°剥離試験を引っ張り速度50mm/分で行い、初期状態接着性を評価し、かつ85℃の熱水に3日間浸漬した後、引っ張り速度50mm/分で再度90°剥離試験を行い熱水浸漬後接着性を評価した。

【0059】なお、上記小試験片接着性評価では、実施例1～3及び比較例1、2の各接着剤における接着は以下のようにして行った。

実施例1～3…接着剤を配合した後、塩素化塩化ビニル板に接着剤を塗布し、上記冷間圧延鋼板に接着後、常温で3日間、続いて50℃の温度で3日間養生した。

【0060】比較例1…塩素化塩化ビニル板及び上記冷間圧延鋼板の両面に接着剤を塗布した後、溶剤を蒸発させ、しかる後面被着体を接着し、80℃で2時間養生させた。

比較例2…接着剤を配合した後、塩素化塩化ビニル板に接着剤を塗布し、しかる後冷間圧延鋼板を接着し、常温で3日間、続いて50℃の温度で3日間養生した。

【0061】(2) ライニング管試験

塩素化塩化ビニル管（外径：52mm）の外周面に接着剤を塗布し、内径53mmの鋼管に挿入し、ロールにより鋼管を縮径し、ライニング鋼管を製造した。しかる後、得られた合成樹脂ライニング管について、初期接着*

*強度及び冷熱サイクルテスト後の接着状態を評価した。

初期接着強度試験は、長さ20mmの合成樹脂ライニング管を径方向に12分割し、得られた分割片（接着面積は20mm×12.5mm）について打ち抜き剪断強度を測定することにより行った。また、冷熱繰り返しサイクルテストは、23℃の冷水に浸漬した状態と、85℃の熱水に浸漬した状態とを繰り返すことにより行った。

【0062】なお、上記ライニング管試験では、実施例1～3及び比較例1、2の各接着剤を用いたライニング管の製造は以下のようにして行った。

実施例1～3…接着剤を配合した後、塩素化塩化ビニル管の外周面に接着剤を塗布し、該塩素化塩化ビニル管を鋼管内に挿入し、ロールにより縮径した後、80℃で2時間養生した。

【0063】比較例1…塩素化塩化ビニル樹脂管の外周面及び鋼管の内周面に接着剤を塗布し、溶剤を蒸発させた後、塩素化塩化ビニル管を鋼管内に挿入し、ロールにより縮径した後、80℃で2時間養生した。

比較例2…接着剤を配合した後、塩素化塩化ビニル管の外周面に接着剤を塗布し、塩素化塩化ビニル管を鋼管内に挿入し、ロールにより縮径した後、80℃で2時間養生した。

上記小試験片接着性評価についての結果を下記の表2に、ライニング管試験の結果を下記の表3に示す。

【0064】

【表2】

小試験片接着性

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
引 張 剪 断 強 度	初	23℃(kg/cm ²)	75	51.2	30.2	51.6	75.5
	期	85℃(kg/cm ²)	40.5	38.0	15.0	25.2	68.1
	冷熱サイクル後 (kg/cm ²)		50	43.6	15.0	30.2	自然剥離
90 度 離 強 度	23℃ (kg/10mm)		5.9	4.3	3.4	6.2	3.0
	85℃×3日後 (kg/10mm)		6.3	4.6	3.0	5.1	1.0

【0065】

【表3】

ライニング管試験

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
初期剥離強度(kg/cm ²)	69.3	48.2	28.2	45.0	65.2
冷熱300サイクル後の 接着状態評価	○	○	○	○	×

【0066】なお、表3における冷熱サイクルテスト後の接着状態評価は、接着部分に剥がれが生じていない場合については○印を付し、剥がれが生じている場合については×印を付することにより示した。表2及び表3から明らかなように、比較例2では、小試験片接着性評価及びライニング管試験のいずれにおいても冷熱サイクルを繰り返した後に接着部分に剥離が見られたのに対し、実施例1～3では、上記のような剥離は見られなかった。

【0067】次に、請求項2に記載の発明についての実施例4、5並びに比較のために比較例3～5について説明する。実施例4、5及び比較例3～5では、下記の接着剤を用いた。

実施例4

分子量約50000の無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（シェル化学社製、商品名「クレイトンFG1901」）100重量部と、粘着付与樹脂としての軟化点156、2℃のハイインデン樹脂（新日鉄化学社製、商品名「エスリジッドA-150」）100重量部と、同じく粘着付与樹脂としての軟化点145℃のテルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル社製、商品名「YSポリスターS-145」）50重量部とを配合した。

【0068】実施例5

分子量約70000の無水マレイン酸変性スチレン-エ

10*チレン-ブチレン-スチレン共重合体（旭化成工業社製、商品名「タフテックMX077」）100重量部と、実施例4で用いた粘着付与樹脂としてのエスリジッドA-150を100重量部と、YSポリスターS-145を50重量部とを配合した。

【0069】比較例3

分子量約50000のスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（シェル化学社製、商品名「カリフレックスTR1101」）100重量部に、実施例4と同様に粘着付与樹脂エスリジッドA-150を100重量部及びYSポリスターS-145を50重量部配合した。

【0070】比較例4

分子量約50000のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（シェル化学社製、商品名「クレイトンG1652」）100重量部に、実施例4と同様に粘着付与樹脂エスリジッドA-150を100重量部及びYSポリスターS-145を50重量部配合した。

【0071】比較例5

比較例5として、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体系ホットメルト接着剤（積水化学社製、商品名「エスダイン#9185」）を用意した。上記実施例4、5及び比較例3～5の各接着剤の組成を、下記の表4に示す。

【0072】【表4】

	実施例		比較例		
	4	5	3	4	5
クレイトン FG1901	100	—	—	—	エスダイン #9185 (SBS系ホットメルト接着剤)
タフテック MX077	—	100	—	—	
カリフレックス TR1101	—	—	100	—	
クレイトン G1652	—	—	—	100	
エスリジッド A-150	100	100	100	100	
YSポリスターS-145	50	50	50	50	

【0073】上記実施例4、5及び比較例3～5について、実施例1～3及び比較例1、2と同様にして、小試

50 験片接着性評価及びライニング管試験を行った。なお、実施例4、5及び比較例3～5の接着剤についての試験

体は、以下のようにして作成した。

【0074】小試験片接着性評価用接着試験片の作製
実施例1～3の場合と同様にして試験片を作製した。

ライニング管試験の試験片の作製方法

外径4.9mmの塩素化塩化ビニル管の外周面に接着剤を塗布し、内径5.0mmの鋼管に挿入し、加熱（150～190℃）及び加圧することによりライニング管を製造*

*し、しかる後実施例1～3と同様にして試験片を作製した。上記のようにして作製した各試験片を用い、小試験片接着性評価及びライニング管試験を行った結果を、下記の表5及び表6に示す。

【0075】

【表5】

小 試 験 片 接 着 性

			実 施 例		比 較 例		
			4	5	3	4	5
引 張 剪 り 断 強 度	常 態	23℃ (kg/cm ²)	45.6 (AF)	52.0 (AF)	48.2 (AF)	45.0 (AF)	55.8 (AF)
		85℃ (kg/cm ²)	18.7 (CF)	25.0 (AF)	24.0 (AF)	18.0 (AF)	26.0 (AF)
90 度 剥 離 強 度	23℃ (kg/10mm)		3.9 (AF)	4.3 (AF)	2.3 (AF)	2.0 (AF)	2.5 (AF)
	85℃×3日後 (kg/10mm)		4.13 (AF)	4.5 (AF)	1.5 (AF)	1.0 (AF)	1.9 (AF)

【0076】なお、表5において、CFは、凝集破壊現象が生じている現象を、AFは界面破壊が生じている現象を示す。

※【0077】

【表6】

※

ラ イ ニ ン グ 管 試 験

	実 施 例		比 較 例		
	4	5	3	4	5
初期接着状態評価	○	○	×	×	△
冷熱10サイクル後の 接着状態評価	○	○	—	—	—

【0078】90°剥離強度が、冷熱サイクル後に大幅に低下しているのに対し、実施例4、5では、冷熱サイクル後においても90°剥離強度がさほど低下していないことがわかる。

【0079】また、表6から明らかなように、比較例3～5では、ライニング管テストの内初期状態において、常に合成樹脂管と鋼管との間に剥離が生じていたのに対し、実施例4、5では、初期接着性だけでなく、冷熱サイクル後においても、合成樹脂管と鋼管との間に剥離が見られなかった。次に、請求項3に記載の発明にかかる実施例6、7及び比較例6～10を説明する。

【0080】実施例6

重量平均分子量約50,000であり、スチレン含有量30重量%の無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（シェル化学社製、商品名；クレイトンFG1901）100重量部と、軟化点

150℃のクマロン-インデン樹脂80重量部と、軟化点145℃のテルペン-フェノール樹脂20重量部と、軟化点100℃のC₆₀系石油樹脂20重量部とをロールで混練した後、厚さ100～150μmのフィルム状に成形した。

【0081】得られたフィルムを外径4.9mmの塩素化塩化ビニル樹脂管の外周面に巻付け、内径5.0mmの鋼管に挿入した後、150℃～190℃に加熱し、かつ塩素化塩化ビニル管の内部を加圧し、合成樹脂ライニング鋼管を製造した。上記のようにして得られた実施例6の合成樹脂ライニング鋼管について、実施例4と同様にして、初期接着状態及び冷熱サイクルテスト後の接着状態を評価した。もっとも、冷熱サイクルテストとしては、23℃の冷水に浸漬した状態と、85℃の熱水に浸漬した状態とを50回繰り返すことにより行った。また、初期接着強度及び上記冷熱サイクルテスト後の接着強度を

実施例1の引っ張り剪断強度と同様にして測定した。結果を下記の表7に示す。

【0082】実施例7

スチレン含有量30重量%及び重量平均分子量約70,000の無水マレイン酸変性SEBS樹脂（旭化成社製、商品名：タフテック MX-077）を用いたことを除いては、実施例6と同様にして接着剤を作成し、さらに実施例6と同様にして合成樹脂ライニング管を製造し、同様にして評価した。結果を表7に示す。

【0083】比較例6～10

比較例6～10としては、実施例6の接着剤と下記の点でのみ異なる各接着剤を用いたことを除いては、実施例6と同様にして合成樹脂ライニング管を作成し、同様にして評価した。結果を表7に示す。

*

	初期接着状態	初期接着強度 (kg/cm ²)	冷熱サイクルテスト後	
			状態評価	接着強度 (kg/cm ²)
実施例6	○	55.3	○	49.2
実施例7	○	56.2	○	52.3
比較例6	○	59.3	×	0
比較例7	△	23.0	×	—
比較例8	○	54.6	△	25.0
比較例9	×	—	—	—
比較例10	×	—	—	—

【0086】なお、表7における冷熱サイクルテスト後の接着状態の評価は、接着部分に剥がれが生じていない場合については○印を付し、接着部分の一部に剥がれが生じている場合には△印を付し、接着部分のほぼ全体に渡って剥がれが生じている場合については×印を付すことにより示した。

【0087】表7から明らかなように、比較例7の合成樹脂ライニング管では初期接着状態が十分でなく、かつ冷熱サイクルテストを繰り返した後に、接着部分のほぼ全体に渡り剥離が認められた。同様に、比較例6及び8の合成樹脂ライニング管においても、冷熱サイクルテスト後に接着部分のほぼ全体が剥離したり、一部に剥離が生じていた。さらに、比較例9、10の合成樹脂ライニング管では、初期接着状態が悪く、接着強度試験に供し得る合成樹脂ライニング管を得ることができなかった。

【0088】これに対して、実施例6、7の合成樹脂ライニング管は、初期接着状態が良好であり、かつ冷熱サイクルテストを繰り返した後においても接着部分が十分な接着強度を保っており、しかも剥離はまったく認められなかった。次に、請求項5、6に記載の発明にかかる

*比較例6…クマロンーインデン樹脂の配合割合を150重量部としたものを用いた。

【0084】比較例7…クマロンーインデン樹脂として、軟化点90℃のものを用いた。

比較例8…ベース樹脂として重量平均分子量約70,000及びスチレン含有量30重量%のスチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体を用いたもの。

比較例9…テルペンーフェノール樹脂の配合割合を80重量部としたもの。

10 比較例10…C₆系石油樹脂の配合割合を80重量部としたもの。

【0085】

【表7】

実施例8～17及び比較例11～20につき説明する。まず、実施例8～17及び比較例11～20で用いる下記の各接着剤を用意した。

【0089】実施例8

分子量約50000の2重量%マレイン酸変性スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体（旭化成工業社製、商品名：タフテック M1913、スチレン含有量約30重量%）100重量部と、ゴム相相溶粘着付与樹脂としての脂環族飽和炭化水素樹脂（荒川化学工業社製、商品名：アルコン P-100、軟化点100℃）30重量部と、テルペンーフェノール樹脂（ヤスハラケミカル社製、商品名：マイティエース G-150、軟化点150℃）30重量部とを配合し、160℃で10分間熱溶解混練し、接着剤を調製した。

【0090】実施例9

テルペンーフェノール樹脂として、マイティエース G-150に代えて、YSーポリスター S145（ヤスハラケミカル社製、軟化点145℃）を用いたことを除いては、実施例8と同様にして接着剤を得た。

【0091】実施例10

YSポリスターS-145の配合量を30重量部から50重量部に変更したことを除いては、実施例9と同様にして接着剤を調製した。

実施例11

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG150に代えて、ヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-130（軟化点130℃）を用いたことを除いては、実施例8と同様にして接着剤を調整した。

【0092】実施例12

ゴム相相溶粘着付与樹脂として、アルコンP-100に代えて、荒川化学工業社製、商品名：アルコンP-140（軟化点140℃）を用いたことを除いては、実施例9と同様にして接着剤を調整した。

【0093】比較例11

テルペンフェノール樹脂を配合しなかったことを除いては、実施例8と同様にして接着剤を調整した。

比較例12

ゴム相相溶粘着付与樹脂としてのアルコンP-100を配合しなかったことを除いては、実施例9と同様にして接着剤を調整した。

* 20

配合組成	実施例					比較例				
	8	9	10	11	12	11	12	13	14	15
タフテック M1913	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アルコン P-100	30	30	30	30	—	30	—	30	30	30
アルコン P-140	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
マイティエース G-150	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
YSポリスター S-145	—	30	50	—	30	—	30	—	—	—
YSポリスター T-130	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
YSポリスター T-100	—	—	—	—	—	—	—	30	50	—
YSポリスター T-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30

【0097】実施例13

分子量約50000のエポキシ変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（旭化成工業社製、商品名：タフテックZ-513、スチレン含有量約30重量%、変性量0.1mmol/g）100重量部と、ゴム相相溶粘着付与樹脂としての脂環族飽和炭化水素樹脂（荒川化学工業社製、商品名：アルコンP-100、軟化点100℃）30重量部と、テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル社製、商品名：マイティエースG-150、軟化点150℃）30重量部とを配合し、160℃で10分間熱熔融混練し、接着剤を調製した。

【0098】実施例14

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG-

50

* 【0094】比較例13

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG-150に代えて、軟化点100℃のヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-100を用いたことを除いては、実施例8と同様にして接着剤を調整した。

比較例14

テルペンフェノール樹脂としてのヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-100の配合量を50重量部に変更したことを除いては、比較例13と同様にして接着剤を調整した。

【0095】比較例15

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG-150に代えて、軟化点80℃のヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-80を用いたことを除いては、実施例8と同様にして接着剤を調整した。上記実施例8～12及び比較例11～15の各接着剤の組成を、下記の表8に示す。

【0096】

【表8】

150に代えて、YS-ポリスターS145（ヤスハラケミカル社製、軟化点145℃）を用いたことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を得た。

【0099】実施例15

YSポリスターS-145の配合量を30重量部から50重量部に変更したことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を調製した。

実施例16

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG150に代えて、ヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-130（軟化点130℃）を用いたことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を調整した。

【0100】実施例17

ゴム相相溶粘着付与樹脂として、アルコンP-100に代えて、荒川化学工業社製、商品名：アルコンP-140（軟化点140℃）を用いたことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を調整した。

【0101】比較例16

テルペンフェノール樹脂を配合しなかったことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を調整した。

比較例17

ゴム相相溶粘着付与樹脂としてのアルコンP-100を配合しなかったことを除いては、実施例13と同様にし 10 て接着剤を調整した。

【0102】比較例18

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG-150に代えて、軟化点100℃のヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-100を用いたことを*

*除いては、実施例13と同様にして接着剤を調整した。

比較例19

テルペンフェノール樹脂としてのヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-100の配合量を50重量部に変更したことを除いては、比較例13と同様にして接着剤を調整した。

【0103】比較例20

テルペンフェノール樹脂として、マイティエースG-150に代えて、軟化点80℃のヤスハラケミカル社製、商品名：YSポリスターT-80を用いたことを除いては、実施例13と同様にして接着剤を調整した。上記実施例13～17及び比較例16～20の各接着剤の組成を、下記の表9に示す。

【0104】

【表9】

配合組成	実施例					比較例				
	13	14	15	16	17	16	17	18	19	20
タフテック Z-513	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アルコン P-100	30	30	30	30	—	30	—	30	30	30
アルコン P-140	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
マイティエース G-150	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
YSポリスター S-145	—	30	50	—	30	—	30	—	—	—
YSポリスター T-130	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
YSポリスター T-100	—	—	—	—	—	—	—	30	50	—
YSポリスター T-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30

【0105】上記実施例8～17及び比較例11～20について、下記の条件で（1）小試験片接着性評価及び（2）ライニング管試験の2種類の試験方法により接着性能を評価した。

（1）小試験片接着性評価

①引張り剪断強度

被着体として25mm×100mm×厚さ4mmの塩素化塩化ビニル板と、25mm×125mm×厚さ1.5mmのJIS G 3141の冷間圧延鋼板とを用意し、上記接着剤を接着面積が2.5cm×2.5cm、厚み100～150μmとなるように塗布して貼り合わせ、120℃の温度で4kg/cm²の圧力を加えて接着した。この接着物につき、23℃の温度で50mm/分で引張り剪断強度を測定し、初期常態接着性評価を行った。さらに、23℃の冷水で5分浸漬する工程と、85℃の熱水に5分浸漬する工程とを1サイクルとし、これを1000サイクル行った後、23℃で上記と同様に引張り剪断強度を測定した。

【0106】②90°剥離試験

②-1…被着体として、25mm×125mm×厚さ1.6mmのJIS G3141冷間圧延鋼板と、25mm×125mm×厚さ1.5mmの帆布とを用意し、接着剤の厚みが100～150μm、接着面積が25mm×100mmとなるように接着剤を塗布して両者を貼り合わせ120℃の温度で4kg/cm²の圧力を加えて接着させた。接着物について、90°剥離試験を23℃、引張り速度50mm/分で行い、初期常態接着性を評価した。さらに、接着物を85℃の熱水に3日間浸漬した後、50℃の温度で6時間減圧乾燥し、再度90°剥離試験を上記と同様にして行い、熱水浸漬後接着性（測定温度は23℃）を評価した。

【0107】②-2…被着体として、25mm×100mm×厚さ4mmの塩素化塩化ビニル板と、25mm×125mm×厚さ1.6mmの帆布とを用意し、上記②-1で冷間圧延鋼板及び帆布を接着した場合と同一の条件で接着し、得られた接着物につき、23℃で90°剥

離試験を行い初期常態接着性を評価した。さらに、接着物を85℃の熱水に3日間浸漬した後、50℃の温度で6時間減圧乾燥し、再度90°剥離試験を上記と同様にして行って、熱水浸漬後接着性（測定温度は23℃）を評価した。

【0108】（2）ライニング管試験

塩素化塩化ビニル管（外径52mm）の外周面に接着剤を厚み約100～150μmとなるように塗布し、内径53mmの鋼管に挿入し、ロールにより鋼管を縮径した後、100℃の温度で2時間養生して合成樹脂ライニング鋼管を製造した。しかる後、得られた合成樹脂ライニング鋼管について、初期接着性評価を、打診法により評価した。なお、打診法とは、タッピング棒で塩素化塩素*

*ビニル管の内面を叩き、その打音で接着欠損の有無を調べる方法である。

【0109】また、上記合成樹脂ライニング管を23℃の冷水に5分浸漬し、次に85℃の熱水に5分浸漬する工程を1サイクルとして300サイクル繰り返した後、打診法により合成樹脂ライニング鋼管の接着状態を評価し、冷熱サイクルテスト後の接着状態評価とした。上記小試験片接着性評価の結果を下記の表10及び表11に、ライニング管試験の評価結果を下記の表12及び表13に示す。

【0110】

【表10】

小試験片 接着性評価	実施例					比較例				
	8	9	10	11	12	11	12	13	14	15
引張り剪断強度 (kg/cm ²) 初期 冷熱サイクル 1000サイクル後	42.9 25.5	38.2 21.7	40.3 23.2	38.0 18.6	39.4 20.6	25.4 5.0	41.0 16.0	28.2 10.0	20.3 5.0	29.5 9.8
90°剥離試験 (kg/25mm) 初期 Fe×帆布 CPVC×帆布 85℃×3日後 Fe×帆布 CPVC×帆布	18.9 21.7 15.0 17.0	17.1 20.0 12.6 15.2	16.9 18.6 11.0 14.0	16.4 15.0 9.0 11.4	17.4 20.5 13.6 15.5	6.5 5.8 3.5 4.5	24.5 8.0 5.9 4.5	15.7 12.5 5.9 10.0	13.0 8.0 5.0 6.9	12.2 11.8 5.0 9.3

【0111】

※30※【表11】

小試験片 接着性評価	実施例					比較例				
	13	14	15	16	17	16	17	18	19	20
引張り剪断強度 (kg/cm ²) 初期 冷熱サイクル 1000サイクル後	30.3 23.4	27.3 20.5	29.5 20.0	25.6 17.9	27.9 21.0	14.3 3.2	30.6 13.5	20.2 9.8	15.6 5.3	17.6 7.6
90°剥離試験 (kg/25mm) 初期 Fe×帆布 CPVC×帆布 85℃×3日後 Fe×帆布 CPVC×帆布	18.0 21.0 17.3 16.0	15.1 20.6 13.2 17.3	17.9 18.0 15.7 15.5	15.7 14.0 13.7 13.0	16.8 21.0 14.0 16.9	6.0 5.0 2.5 3.5	14.5 8.8 6.2 3.5	14.0 11.5 6.0 4.8	12.3 6.9 5.5 3.0	11.2 10.2 6.0 3.1

【0112】

【表12】

ライニング管試験		実施例					比較例				
		8	9	10	11	12	11	12	13	14	15
膨径法	初期	○	○	○	○	○	×	△	△	△	△
	冷熱サイクル 300サイクル後	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

【0113】

* * 【表13】

ライニング管試験		実施例					比較例				
		13	14	15	16	17	16	17	18	19	20
膨径法	初期	○	○	○	○	○	×	△	△	△	△
	冷熱サイクル 300サイクル後	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

【0114】なお、表12及び表13における接着性評価記号は、○印は、接着部分に剥がれが存在しないことを、△印は接着部分に一部剥がれが生じている状態を、×印は接着部分のほぼ全体に剥がれが存在していることを意味する。表10～表13の結果から明らかなように、比較例11～20の各接着剤を用いた場合、小試験片接着性評価において冷熱サイクルテスト後に引張り剪断強度が大幅に低下していることを、並びにライニング管試験においても接着部分に剥がれが生じていることがわかる。これに対して、実施例8～17の各接着剤を用いた場合には、冷熱サイクル後においても十分な引張り剪断強度を有し（表10及び表11）、90°剥離試験においても被着物の種類の如何に関わらず優れた接着性を示し、さらにライニング管試験において接着部分に剥がれが全く存在しないことがわかる。

【0115】

【発明の効果】以上のように、本願の請求項1、5に記載の発明では、いわゆる縮径法において接着剤として反応性液状ゴム系有機ポリマーを主成分とする接着剤又は請求項6に記載の接着剤が用いられているため、並びに請求項2、3に記載の発明では、膨径法において、接着剤としてカルボキシル基もしくは酸無水物基を分子中に含有する水添化ブタジエンスチレンブロック共重合体エラストマーを主成分とするホットメルト接着剤が用いられているため、合成樹脂管と金属管との耐久接着性が効果的に高められる。

【0116】よって、請求項1～3及び5に記載の各発明によれば、並びに請求項4、6に記載の発明にかかる接着剤を用いれば、耐久接着性に優れた土木・建築用途に好適な合成樹脂ライニング管を提供することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B29L 23:22

識別記号

庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所